

1/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009527670

WPI Acc No: 1993-221210/199328

XRAM Acc No: C93-098403

Low shrinkage photocuring poly(meth)acrylate dental restoration material
- with three-component filler including poly(meth)acrylate-coated glass
component

Patent Assignee: GC CORP (GCDE); GC DENTAL IND CORP (GCDE)

Inventor: SAKUMA T; YEARN J A

Number of Countries: 004 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
GB 2263115	A	19930714	GB 9227182	A	19921231	199328 B
DE 4300693	A1	19930722	DE 4300693	A	19930113	199330
JP 5194135	A	19930803	JP 9221660	A	19920113	199335
US 5356951	A	19941018	US 92995825	A	19921223	199441
GB 2263115	B	19951004	GB 9227182	A	19921231	199543
JP 3276388	B2	20020422	JP 9221660	A	19920113	200234

Priority Applications (No Type Date): JP 9221660 A 19920113

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
GB 2263115	A		28	A61K-006/08	
DE 4300693	A1		10	A61K-006/083	
JP 5194135	A		9	A61K-006/08	
US 5356951	A		6	A61K-006/08	
GB 2263115	B			A61K-006/08	
JP 3276388	B2		8	A61K-006/08	Previous Publ. patent JP 5194135

Abstract (Basic): GB 2263115 A

A dental restoration material comprising (a) a mono- or poly-unsatd. (meth)acrylate monomer and (b) a photopolymerisation initiator has as filler a mixt. of (i) an organic/inorganic composite filler obtd. by curing and pulverising a mixt. of a glass powder of max. particle dia. 10 microns or less and mean dia. 0.1-5 microns with a mono- or poly-unsatd. (meth)acrylate monomer (pref. the same as (a)), the obtd. composite pref. having mean particle dia. 5-50 microns; (ii) a glass powder component of max. dia. 10 microns or less and mean dia. 0.1-5 microns; and (iii) a fine-particle filler of mean dia. 0.01-0.04 microns.

ADVANTAGE - The material has good transparency and X-ray properties combined with low thermal expansion coefft., good smoothness and low polymerisation shrinkage.

Dwg.0/0

Title Terms: LOW; SHRINK; PHOTOCURABLE; METHO; POLYACRYLATE; DENTAL;
RESTORATION; MATERIAL; THREE; COMPONENT; FILL; METHO; POLYACRYLATE;
COATING; GLASS; POLYCOMPONENT

Index Terms/Additional Words: METHACRYLATE

Derwent Class: A14; A96; D21

International Patent Class (Main): A61K-006/08; A61K-006/083

International Patent Class (Additional): C08J-003/20; C08K-007/14;

C08L-033/08; C08L-033/10

File Segment: CPI

?



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 00 693 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
A 61 K 6/083

②1 Aktenzeichen: P 43 00 693.0
②2 Anmeldetag: 13. 1. 93
④3 Offenlegungstag: 22. 7. 93

DE 43 00 693 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
13.01.92 JP 21660/92

⑦1 Anmelder:
GC Corp., Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:
Deufel, P., Dipl.-Wirtsch.-Ing.Dr.rer.nat.; Hertel, W.,
Dipl.-Phys.; Rutetzki, A., Dipl.-Ing.Univ.; Rucker, E.,
Dipl.-Chem. Univ. Dr.rer.nat.; Huber, B., Dipl.-Biol.
Dr.rer.nat.; Becker, E., Dr.rer.nat.; Steil, C., Dipl.-Ing.,
8000 München; Kurig, T., Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte,
8200 Rosenheim

⑦2 Erfinder:
Yearn, John A., Palos Heights, Ill., US; Sakuma,
Tetsuro, Tokorozawa, Saitama, JP

⑤4 Zusammensetzung für Zahnkonservierungsmaterial

⑤7 Zusammensetzung für ein dentales Konservierungs- bzw. Füllungsmaterial, enthaltend ein Methacrylat- oder Acrylatmonomeres, einen spezifischen organisch/anorganischen Verbundfüllstoff, eine spezifische Glaspulverkomponente mit einem spezifischen Teilchendurchmesser, einen feinteiligen Füllstoff mit einem spezifischen Teilchendurchmesser und einen Photopolymerisationsinitiator, wobei diese Zusammensetzung ebenso ausgezeichnet bezügl. der Oberflächenglätte ist wie ein natürlicher Zahn, weniger durch Polymerisation schrumpft, so daß kein Spalt zwischen dem Füllungsmaterial und dem Zahn auftreten kann und außerdem röntgenographische Eigenschaften aufweist.

DE 43 00 693 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung für ein Zahnkonservierungsmaterial und insbesondere eine Dentalmasse, die ebenso ausgezeichnet in der Oberflächenglätte ist wie ein natürlicher Zahn und weniger durch Polymerisation schrumpft, so daß kein Spalt zwischen dem Zahn und dem Konservierungsmaterial auftreten kann und das außerdem ausgezeichnete physikalische Eigenschaften hat und hinsichtlich der röntgenographischen Eigenschaften verbessert ist.

Die bisher für Zahnkonservierungsmaterial verwendeten Füllstoffe sind Glaspulver mit einem maximalen Teilchendurchmesser von 10 bis 50 µm. Ein zusammengesetztes Harz, das einen solchen Füllstoff mit großem Teilchendurchmesser enthält, versagt jedoch klinisch bei der Bildung von glatt gearbeiteten Oberflächen, die natürlichen Zähnen vergleichbar sind. Derzeit bieten viele Hersteller Dentalverbundharze an, in denen nur feinteilige Füllstoffe (im folgenden als feine Füllstoffe bezeichnet) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis 0,04 µm eingearbeitet sind, um Oberflächenglätte zu erzielen.

Diese feinteiligen Füllstoffe haben jedoch eine große spezifische Oberfläche und führen zu einer Zunahme des Gehalts an Monomeren in den Verbundharzen. Das bedeutet, daß ihr Mengenanteil in den Verbundharzen so klein wie 30 bis 60 Gewichtsprozent ist, was leicht zu einer Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften führt, zum Beispiel wird die Schrumpfung durch Polymerisation leicht größer. Im Handel ist auch ein gewisser Typ von Verbundharzen erhältlich, der als Mittel zum Ausgleich für dieses Schrumpfen durch Polymerisation einen organisch/anorganischen Verbundfüllstoff benutzt, der durch Mischen des Monomeren mit einem feinen Füllstoff mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis 0,04 µm erhalten ist, wobei dann dieses Gemisch gehärtet und pulverisiert wird. Der organisch/anorganische Verbundfüllstoff ermöglicht, da er eine kleine spezifische Oberfläche hat, die Verminderung der Menge an Monomerem und dient somit gut zum Ausgleich für das Schrumpfen durch Polymerisation und hat außerdem gute Oberflächenglätte. Da jedoch der feine Füllstoff mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis 0,04 µm in dem organisch/anorganischen Verbundfüllstoff verwendet wird, ist der Gehalt an anorganischem Material im gehärteten Produkt recht gering. Dies führt wiederum zu einer Zunahme im Wärmeausdehnungskoeffizienten, der sonst für das Fehlen der Grenzflächenabdichtung im Mund verantwortlich ist. Im allgemeinen wird kolloidale Kieselsäure als feiner Füllstoff für den organisch/anorganischen Verbundfüllstoff benutzt, jedoch hat diese den schwerwiegenden Nachteil, daß es ihr an Radiopazität fehlt, das ein Konservierungsmaterial haben soll. Derzeit wird hauptsächlich ein Konservierungsmaterial unter Verwendung von Glaspulvern mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 2 µm hauptsächlich benutzt und im Westen auf den Markt gebracht. Dieses Füllungs- bzw. Konservierungsmaterial hat eine klinisch ausreichende Oberflächenglätte. Es enthält jedoch immer noch große Mengen an Monomerkomponenten und bildet somit ein schwerwiegendes Problem in Verbindung mit dem Schrumpfen durch Polymerisation.

Aufgabe der Erfindung ist, eine Zusammensetzung für Dentalkonservierungs- bzw. Füllmaterial, das eine ebenso ausgezeichnete Oberflächenglätte hat wie ein natürlicher Zahn, weniger durch Polymerisation schrumpft, so daß kein Spalt zwischen dem Zahn und dem Füllungsmaterial auftritt und ausgezeichnete physikalische Eigenschaften hat, hinsichtlich der röntgenographischen Eigenschaften verbessert ist und es wurde gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann durch eine Zusammensetzung für ein Dentalfüll- bzw. Konservierungsmaterial, das eine neue Kombination eines organisch/anorganischen Verbundfüllstoffes, eine Glaspulverkomponente und einen feinen Füllstoff enthält.

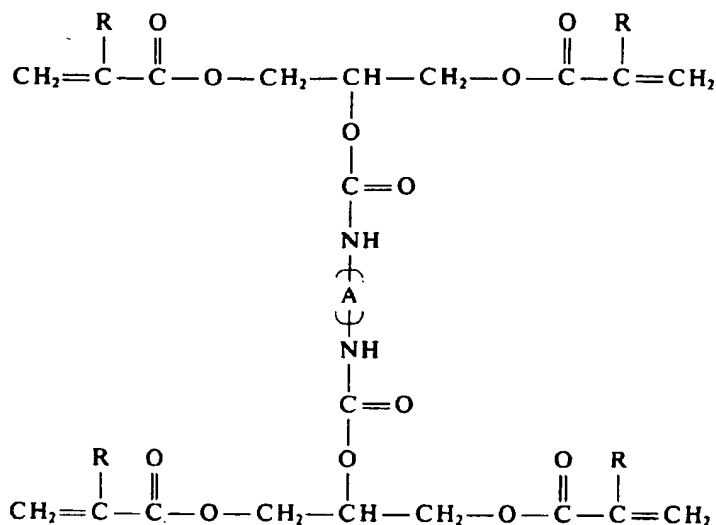
Es wurde auch gefunden, daß eine klinisch ausreichende Oberflächenglätte erzielt wird, indem man eine Glaspulverkomponente, die einen maximalen Teilchendurchmesser von 10 µm oder weniger und einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 bis 5 µm hat, als Füllstoff mit röntgenographischen Eigenschaften verwendet. Zusätzlich wurde gefunden, daß wenn die röntgenographische Glaspulverkomponente einen solchen Teilchendurchmesser hat, dann die Glaspulverkomponente 60 Gewichtsprozent oder mehr des organisch/anorganischen Verbundfüllstoffes ausmacht und daß die Kombination dieser Glaspulverkomponente mit dem organisch/anorganischen Verbundfüllstoff ein Konservierungs- bzw. Füllungsmaterial ergibt, das einen verminderten Wärmeausdehnungskoeffizienten hat, weniger durch Polymerisation schrumpft und auch hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften verbessert ist. Die Einbeziehung der röntgenographischen Glaspulverkomponente in den Füllstoff erzielt klinisch ausreichende röntgenographische Eigenschaften und verleiht dem Konservierungs- bzw. Füllungsmaterial hinreichende Transparenz. Im speziellen ergibt die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung für ein dentales Konservierungs- bzw. Füllungsmaterial, das enthält:

- a) ein Methacrylat- oder Acrylatmonomeres mit wenigstens einer ungesättigten Doppelbindung,
- b) (i) einen organisch/anorganischen Verbundfüllstoff, der durch Härten und Pulvern eines Gemisches von Glaspulvern mit einem maximalen Teilchendurchmesser von 10 µm oder weniger und einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 bis 5 µm mit einem Methacrylat- oder Acrylatmonomeren mit wenigstens einer ungesättigten Doppelbindung erhalten ist,
- (ii) eine Glaspulverkomponente mit einem maximalen Teilchendurchmesser von 10 µm oder weniger und einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 bis 5 µm und
- (iii) einen feinen Füllstoff mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis 0,04 µm und
- c) einen Photopolymerisationsinitiator.

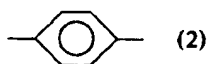
In der folgenden Beschreibung wird die vorliegende Erfindung ausführlich erläutert.

Speziell bezugnehmend auf das Methacrylat- oder Acrylatmonomere mit wenigstens einer ungesättigten Doppelbindung können insbesondere folgende verwendet werden: Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, 3-Hydroxypropylme-

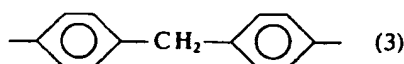
thacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Glycidylmethacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Benzylmethacrylat, 2,2-Bis-(methacryloxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloxypropoxy)-phenyl]-propan, 2,2-Bis-(4-methacryloxydiethoxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-methacryloxypolyethoxyphenyl)-propan, Ethylenglycoldimethacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Butylenglycoldimethacrylat, Neopentylglycoldimethacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylethantrimethacrylat, Pentaerythrithtrimethacrylat, Trimethylolmethantrimethacrylat und Pentaerythrithtetramethacrylat oder die entsprechenden Acrylate. Es können auch Methacrylate und Acrylate mit Urethanbindungen in ihren Molekülen verwendet werden. Besonders erwähnt seien Di-2-Methacryloxyethyl-2,2,4-trimethylhexamethylenedicarbamat und das entsprechende Acrylat oder die Verbindung der folgenden Strukturformel (1):



worin die Reste R, die gleich oder voneinander verschieden sein können, H oder CH₃ bedeuten und -(A)- den Rest (CH₂)₆ die Strukturformel (2) oder die Strukturformel (3):



(2)



(3)

bedeutet, sind bevorzugt. Diese Methacrylat- oder Acrylatmonomeren sind als Dentalmaterialien bekannt und können allein oder erforderlichenfalls in Mischung verwendet werden. Der Mengenanteil des Monomeren liegt im Bereich von 5 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der vorliegenden Zusammensetzung für das Dentalkonservierungs- bzw. Füllungsmaterial.

Die Komponente (b-i) der vorliegenden Zusammensetzung ist ein organisch/anorganischer Verbundfüllstoff, der durch Härten und Pulvern eine Mischung von Glaspulver mit einem maximalen Teilchendurchmesser von 10 µm oder weniger und einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 bis 5 µm mit einem Methacrylat- oder Acrylatmonomeren mit wenigstens einer ungesättigten Doppelbindung erhalten ist.

Dazu kann jedes gewünschte Glaspulver verwendet werden. Spezielles und insbesondere röntgenographisches Glas, das in der Erfindung verwendet werden kann ist zum Beispiel Glas, das Erdalkalimetalle wie Kalzium, Strontium und Barium enthält, Zinkglas und Bleiglas. Die Menge dieses verwendeten röntgenographischen Glases kann so sein, daß Röntgenbilder klinisch beobachtet werden können, sollte jedoch vorzugsweise im Bereich von 20 Gewichtsprozent oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des in die vorliegende Zusammensetzung für Dentalkonservierungs- bzw. Füllungsmaterial eingebrachten Glaspulvers liegen. Wenn die Glaspulver einen maximalen Teilchendurchmesser von 10 µm oder weniger und einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 bis 5 µm haben, ist das endgültige Füllungsmaterial zufriedenstellend hinsichtlich der Oberflächenglätte. Insbesondere haben die verwendeten Glaspulver einen maximalen Teilchendurchmesser von 5 µm oder weniger und einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 bis 2 µm. Die Menge des verwendeten Glaspulvers sollte vorzugsweise 60 bis 90 Gewichtsprozent des organisch/anorganischen Verbundfüllstoffes ausmachen.

Als Methacrylat- oder Acrylatmonomeres mit wenigstens einer ungesättigten Doppelbindung, das für den organisch/anorganischen Verbundfüllstoff verwendet wird, kann das gleiche Methacrylat- oder Acrylatmonomere verwendet werden, das wenigstens eine ungesättigte Doppelbindung hat, wie sie in Verbindung mit (a) erwähnt sind. Vorzugsweise ist es das gleiche Monomere wie es in (a) verwendet wird, da das endgültige Füllungsmaterial hinsichtlich der Transparenz stark verbessert wird.

Diese Glaspulver und Monomeren werden miteinander mit einem Mischer gemischt und dann gehärtet und pulverisiert. Für die Härtung wird ein Härtungsmittel vorher im Monomeren gelöst, wobei ein organisches Peroxid oder eine Azoverbindung für eine thermische Härtung verwendet werden kann. Für die Photohärtung

kann ein Photopolymerisationsinitiator oder dergleichen vorher im Monomeren gelöst werden. Außerdem können chemische Polymerisation oder andere Verfahrensweisen in Betracht gezogen werden und dafür gibt es keine kritische Begrenzung, wie das Monomere in der vorliegenden Erfindung polymerisiert wird.

Vorzugsweise hat der so erhaltene organisch/anorganische Verbundfüllstoff eine mittlere Teilchengröße von 5 bis 50 µm und wird in einer Menge von 20 bis 80 Gewichtsprozent auf der Basis des Gesamtgewichts der vorliegenden Zusammensetzung für Zahnfüllungsmaterial verwendet. Als Glaspulverkomponente (b-ii) mit einem maximalen Teilchendurchmesser von 10 µm oder weniger und einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 bis 5 µm sollte vorzugsweise das gleiche Glaspulver verwendet werden, wie es in dem organisch/anorganischen Verbundfüllstoff (b-i) verwendet wird und zwar in einer Menge von 5 bis 60 Gewichtsprozent auf der Basis des Gesamtgewichts der vorliegenden Zusammensetzung für Dentalfüllmaterial.

Als der feine Füllstoff (b-iii) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis 0,04 µm kann allgemein verfügbare kolloidale Kieselsäure bzw. SiO₂ in einer Menge von 1 bis 8 Gewichtsprozent auf der Basis des Gesamtgewichts der Zusammensetzung für das Dentalfüllmaterial verwendet werden, so daß jede unerwünschte Flüssigkeitstrennung vermieden wird.

Als Photopolymerisationsinitiator (c) können allgemein Kombinationen von Sensibilisierungsmitteln mit Reduktionsmitteln verwendet werden. Zu den verwendbaren Sensibilisierungsmitteln gehören zum Beispiel Campherchinon, Benzil, Diacetyl, Benzylidimethylketal, Benzylidiethylketal, Benzyl-di-(2-methoxyethyl)-ketal, 4,4'-Dimethylbenzyl-dimethylketal, Anthrachinon, 1-Chloranthrachinon, 2-Chloranthrachinon, 1,2-Benzanthrachinon, 1-Hydroxyanthrachinon, 1-Methylantrachinon, 2-Ethylantrachinon, 1-Bromanthrachinon, Thioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, 2-Nitrothioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2,4-Dimethylthioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon, 2,4-Diisopropylthioxanthon, 2-Chlor-7-trifluormethylthioxanthon, Thioxanthon-10,10-dioxid, Thioxanthon-10-oxid, Benzoinmethylether, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzoinisobutylether, Benzophenon, Bis-(4-dimethylamylphenyl)-keton, 4,4'-Bis-diethylaminobenzophenon und azidhaltige Verbindungen. Diese können allein oder in Mischung verwendet werden.

Als Reduktionsmittel können allgemein tertiäre Amine verwendet werden. Zu den verwendeten tertiären Aminen gehören zum Beispiel oder vorzugsweise Dimethylaminoethylmethacrylat, Triethanolamin, 4-Dimethylaminobenzoessäuremethyl-, 4-Dimethylaminobenzoessäurethyl- und 4-Dimethylaminobenzoessäureisoamylester. Auch andere Reduktionsmittel können verwendet werden einschließlich von Benzoylperoxid, organischen Metallverbindungen und Sulfinsäurederivaten.

Die so erhaltene Zusammensetzung für ein Dentalkonservierungs- bzw. Füllungsmaterial vom Photopolymerisationstyp wird durch Bestrahlung mit aktiven Strahlen, wie UV oder sichtbaren Strahlen polymerisiert. Zu den verwendbaren Lichtquellen gehören zum Beispiel eine Vielzahl von Quecksilberlampen, wie Ultrahoch-, Hoch-, Mittel- und Niederdrucklampen, chemische Lampen, Kohlebogenlampen, Metallhalogenidlampen, fluoreszierende Lampen, Wolframlampen, Xenonlampen und Argonionenlaser. Zusätzlich kann die vorliegende Zusammensetzung geringe Mengen an UV-Absorbern, Färbungsmitteln, Polymerisationsinhibitoren und anderen Zusätzen enthalten.

Beispiele:

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung ausführlicher, jedoch nicht ausschließlich, unter Bezugnahme auf einige Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutert, wobei die folgenden Methacrylat- oder Acrylatmonomeren mit wenigstens einer ungesättigten Doppelbindung verwendet wurden

- Di-2-methacryloxyethyl-2,2,4-trimethylhexamethylendicarbammat, im folgenden kurz UDMA genannt;
- Triethylenglycoldimethacrylat, im folgenden kurz 3G genannt; 2,2-Bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloxypropoxy)-phenyl]-propan, im folgenden kurz Bis-GMA genannt;
- 1,3-Butandiolmethacrylat, im folgenden kurz 1,3-BG genannt; 2,2-Bis-(4-methacryloxypropoxyphenyl)-propan, im folgenden kurz Bis-MPEPP genannt; und
- Triethylenglycoltrimethacrylat; im folgenden kurz TMPT genannt.

Als organisch/anorganische Verbundfüllstoffe wurden die folgenden verwendet:

A: Ein Gemisch von 20 Gewichtsprozent einer gemischten Lösung von UDMA und 3G mit einem 5:5 Verhältnis und 1 Gewichtsprozent Azobisisobutyronitril, 50 Gewichtsprozent Quarzglaspulver (mit einem maximalen Teilchendurchmesser von 1,5 µm und einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,5 µm) und 30 Gewichtsprozent Bariumglaspulver (mit einem maximalen Teilchendurchmesser von 5 µm und einem mittleren Teilchendurchmesser von 1 µm) wurde thermisch gehärtet und zu einer mittleren Teilchengröße von 10 µm gepulvert.

B: Ein Gemisch von 20 Gewichtsprozent einer gemischten Lösung von UDMA und 3G mit einem Verhältnis von 5:5 und 1 Gewichtsprozent Azobisisobutyronitril, 50 Gewichtsprozent Quarzglaspulver (mit einem maximalen Teilchendurchmesser von 1,5 µm und einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,5 µm) und 30 Gewichtsprozent Bariumglaspulver (mit einem maximalen Teilchendurchmesser von 1,5 µm und einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,5 µm) wurde thermisch gehärtet und zu einer mittleren Teilchengröße von 10 µm gepulvert.

C: Ein Gemisch einer gemischten Lösung enthaltend 20 Gewichtsprozent von TMPT und 1 Gewichtsprozent Azobisisobutyronitril, 50 Gewichtsprozent Quarzglaspulver (mit einem maximalen Teilchendurchmesser von 1,5 µm und einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,5 µm) und 30 Gewichtsprozent Bariumglaspulver (mit einem maximalen Teilchendurchmesser von 5 µm und einem mittleren Teilchendurchmesser von 1 µm) wurde thermisch gehärtet und zu einem mittleren Teilchendurchmesser von 15 µm pulverisiert.

D: Ein Gemisch einer gemischten Lösung enthalten 20 Gewichtsprozent Bis-MPEPP und 1 Gewichtsprozent

Azobisisobutyronitril, 50 Gewichtsprozent Quarzglaspulver (mit einem maximalen Teilchendurchmesser von 1,5 µm und einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,5 µm) und 30 Gewichtsprozent Bariumglaspulver (mit einem maximalen Teilchendurchmesser von 5 µm und einem mittleren Teilchendurchmesser von 1 µm) wurde thermisch gehärtet und zu einem mittleren Teilchendurchmesser von 8 µm gepulvert.

Es wurden die folgenden Glaspulver verwendet:

A: Quarzglaspulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,5 µm und einem maximalen Teilchendurchmesser von 1,5 µm;

B: Bariumglaspulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 1 µm und einem maximalen Teilchendurchmesser von 5 µm; und

C: Bariumglaspulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,5 µm und einem maximalen Teilchendurchmesser von 1,5 µm.

Der benutzte feine Füllstoff war kolloidale Kieselsäure (Aerosil-R-972, hergestellt von Nippon Aerosil X.K.).

Beispiel 1

Unter Verwendung eines Kneters in einem dunklen Raum wurden 20 Gewichtsprozent Bis-MPEPP (der hierfür benutzte Photopolymerisationsinitiator wurde durch Auflösen von 0,5 Gewichtsteilen eines photosensibilisierenden Campherchinons und 1 Gewichtsteil eines reduzierenden Dimethylaminoethylmethacrylats in 100 Gewichtsteilen der Monomerlösung hergestellt), 60 Gewichtsprozent des Verbundfüllstoffes D, 15 Gewichtsprozent Glaspulver B und 5 Gewichtsprozent eines kolloidalen Kieselsäurefüllstoffes miteinander verknetet, um eine Paste zu erhalten. Das Konservierungs- bzw. Füllungsmaterial wurde wie folgt geprüft:

Prüfung auf Biegefestigkeit

Eine Prüfprobe wurde gegen eine 2 mm × 2 mm × 25 mm-Form mit einer Glasplatte durch Zellophan gepreßt und dann von oben mit einem Strahler für sichtbares Licht (GC-Licht VL-1, hergestellt von GC Corporation) 60 Sekunden lang über die gesamte Oberfläche bestrahlt. Nach Eintauchen in Wasser für 24 Stunden wurde die Probe dann dem Drei-Punkt-Biegetest bei einer Spannweite von 20 mm und einer Querkopfgeschwindigkeit von 1 mm/min. mit einem Autographen (hergestellt von Shimadzu Corporation) unterworfen.

Zehn-Punkt-Durchschnittsrauhigkeit

Eine Prüfprobe wurde gegen eine Form von 20 mm Innendurchmesser und 2 mm Dicke mit einer Glasplatte durch Zellophan gepreßt und dann von oben mit einem Strahler für sichtbares Licht (GC-Licht VL-1, hergestellt von GC Corporation) 60 Sekunden lang über die gesamte Oberfläche bestrahlt. Gleich darauf wurde die Probe auf der so bestrahlten Oberfläche mit Schmirgelpapier Nr. 600 poliert und dann durch Ever Light (hergestellt von GC Corporation) fertig poliert. Die Oberflächenrauhigkeit dieser fertig polierten Seite der Probe wurde mit einem Oberflächenrauhigkeitsmeßgerät (hergestellt von Kosaka Kenkyusho) gemessen, um seine Zehn-Punkt-Oberflächenrauhigkeit festzustellen.

Röntgenographische Eigenschaften

Die Prüfung wurde gemäß ISO 4049-1978 durchgeführt.

Passung:

1. Eine Höhlung mit einem runden schrägen (kegeligen) Anschnitt von 2 mm Tiefe und 3 mm Durchmesser wurde in einem entnommenen Rinderzahn hergestellt.

2. Mit einem Dentalklebstoff TRIPTON (hergestellt von I.C.I.), wurde eine Probe von Konservierungs(Füllungs-)prüfmateriale in diese Höhlung zur Härtung eingefüllt.

3. Nach der Härtung wurde die Probe 24 Std. lang in Wasser von 37°C gehalten, gefolgt von einer Wärmeprüfung mit 2000 Zyklen. Die Probe wurde in eine wässrige Lösung von basischem Fuchsin in einem 30-Sekunden-Intervall bei 4°C bis 60°C eingetaucht.

4. Nach der Prüfung wurde die Höhlung in ihrer Mitte senkrecht bezüglich der Zahnachse durchgeschnitten und wurde dann mit Schmirgelpapier Nr. 1000 unter laufendem Wasser glatt poliert.

5. Die Abschätzung der Passung wurde ermittelt durch Feststellung, zu welchem Grad das Fuchsin zwischen das Harz und den Zahn gemäß den folgenden 4 Abstufungen eintrat:

a: ausgezeichnete Passung, ohne Eindringen von Fuchsin;

b: das Fuchsin trat etwas in den Schmelz ein;

c: das Fuchsin erreichte das Zahnbein (Dentin); und

d: das Fuchsin erreichte den tieferen Teil der Höhlung.

In der folgenden Tabelle 1 sind die verwendeten Komponenten und Mengen angegeben.

Tabelle 1

	Zusammensetzungen				Physikalische Eigenschaften des Konservierungs-(Füllungs-)materials			
	Methacrylat- oder Acrylatmonomer mit wenigstens einer ungesättigten Doppelbindung (Gewichts-%)	Organisch/anorganischer Verbundfüllstoff (Gewichts-%)	Glaspulver (Gewichts-%)	Feinteiliger Füller (Gewichts-%)	Biegefestigkeit (kgf/cm ²)	Zehn-Punkt-Durchschnittsrauhigkeit (µm)	Röntgenographische Eigenschaften	Brauchbarkeit
Beispiel 1	Bis-MPEPP 20	D 60	B 15	Kolloidale Kieselsäure 5	1304	0.74	O	a
Beispiel 2	Bis-MPEPP 21	D 70	B 5	Kolloidale Kieselsäure 4	1456	0.70	O	a
Beispiel 3	UDMA 10 3 G 10	A 55	C 20	Kolloidale Kieselsäure 5	1325	0.80	O	a
Beispiel 4	Bis-MPEPP 25	D 65	C 5	Kolloidale Kieselsäure 5	1469	0.63	O	a
Beispiel 5	Bis-GMA 5 1,3 BG 10	C 30	A 33 C 20	Kolloidale Kieselsäure 2	1582	0.56	O	a
Beispiel 6	UDMA 10 3 G 10	A 60	A 10 B 5	Kolloidale Kieselsäure 5	1589	0.68	O	a
Beispiel 7	Bis-GMA 5 3 G 10	D 50	A 20 C 12	Kolloidale Kieselsäure 3	1354	0.56	O	a
Beispiel 8	Bis-GMA 10 3 G 5 1,3 BG 5	A 20 B 10 C 10	A 5 B 15 C 15	Kolloidale Kieselsäure 5	1511	0.71	O	a
Beispiel 9	UDMA 10 3 G 10	A 20	C 55	Kolloidale Kieselsäure 5	1399	0.79	O	a
Beispiel 10	UDMA 10 3 G 5	B 75	C 5	Kolloidale Kieselsäure 5	1256	0.40	O	a

Beispiele 2 bis 10

Proben von Konservierungs- bzw. Füllungsmaterial wurden gemäß Beispiel 1 hergestellt mit den in Tabelle 1 für die gleichen Prüfungen angegebenen Komponenten und Mengen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Es wird darauf hingewiesen, daß der Photopolymerisationsinitiator in den Monomeren gemäß Beispiel 1 war und dies galt auch für die Vergleichsbeispiele. 5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2

	Zusammensetzungen			Physikalische Eigenschaften des Konservierungs-(Füllungs-)materials			
	Methacrylat- oder Acrylatmonomer mit wenigstens einer ungesättigten Doppelbindung (Gewichts-%)	Organisch/anorganischer Verbundfüllstoff (Gewichts-%)	Glaspulver (Gewichts-%)	Feinteiliger Füller (Gewichts-%)	Biegefestigkeit (kgf/cm ²)	Zehn-Punkt-Durchschnittsrauhigkeit (µm)	Röntgenographische Eigenschaften
Vergleichsbeispiel 1	Bis-GMA 10 3 G 5	—	D 80	Kolloidale Kieselsäure 5	1104	3.24	×
Vergleichsbeispiel 2	Bis-MPEPP 70	—	—	Kolloidale Kieselsäure 30	550	0.40	×
Vergleichsbeispiel 3	UDMA 10 3 G 10	E 75	—	Kolloidale Kieselsäure 5	756	0.86	×
Vergleichsbeispiel 4	Bis-MPEPP 27	—	C 68	Kolloidale Kieselsäure 5	1369	0.89	○
Vergleichsbeispiel 5	Bis-GMA 15 3 G 15	A 10	B 55	Kolloidale Kieselsäure 5	1214	0.83	○
Vergleichsbeispiel 6	UDMA 15 3 G 10	A 5	C 65	Kolloidale Kieselsäure 5	1431	0.76	○
Vergleichsbeispiel 7	Bis-GMA 5 3 G 10	E 50	B 32	Kolloidale Kieselsäure 3	1354	0.56	○
Vergleichsbeispiel 8	UDMA 12.5 3 G 12.5	F 50	C 20	Kolloidale Kieselsäure 5	1300	1.80	○
Vergleichsbeispiel 9	Bis-MPEPP 21	A 70	E 5	Kolloidale Kieselsäure 4	1356	1.70	○
Vergleichsbeispiel 10	UDMA 10 3 G 10	G 60	A 13 B 2	Kolloidale Kieselsäure 5	1523	0.62	×

Vergleichsbeispiel 1

Quarzglaspulverhaltiges Füllungsmaterial das allgemein für den herkömmlichen Typ gehalten wird, wurde untersucht.

Das verwendete Glaspulver war D mit einem maximalen Teilchendurchmesser von 50 µm und einem mittleren Teilchendurchmesser von 20 µm. Die gleichen Prüfungen wurden mit den in Tabelle 2 gezeigten Komponenten und Mengen gemäß Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt, aus welcher ersichtlich ist, daß eine gute Passung erzielt wurde, daß jedoch die anderen Eigenschaften schlechter waren als die der erfindungsgemäßen Beispiele.

Vergleichsbeispiel 2

Unter Verwendung von nur einem Füllstoff in der in Tabelle 2 gezeigten Menge wurden entsprechende Prüfungen gemäß Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben. Die Oberflächenglätte war günstig, jedoch waren die anderen Eigenschaften ungünstig.

Vergleichsbeispiel 3

Unter Verwendung eines Füllungsmaterials das einen herkömmlichen anorganisch/organischen Verbundfüllstoff enthielt und dessen Zusammensetzung und Mengen in Tabelle 2 angegeben sind, wurden entsprechende Prüfungen gemäß Beispiel 1 durchgeführt. Der organische/anorganische Verbundfüllstoff E mit einer mittleren Teilchengröße von 10 µm wurde hergestellt durch Verkneten von kolloidaler Kieselsäure und TMPT in einem Gewichtsverhältnis von 30:70 und dann thermischem Härten und Pulverisieren der Mischung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben. Die Oberflächenglätte war günstig, jedoch waren die anderen physikalischen Eigenschaften ungünstig.

Vergleichsbeispiel 4

Im vorliegenden Beispiel wurde ein kürzlich entwickeltes Konservierungs- bzw. Füllungsmaterial verwendet, das einen Füllstoff enthielt der aus Glaspulver mit einem maximalen Teilchendurchmesser von 2 µm oder weniger bestand. Mit diesem Füllungsmaterial, dessen Zusammensetzung und Mengen in Tabelle 2 angegeben sind, wurden entsprechende Prüfungen gemäß Beispiel 1 durchgeführt. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, war die Passung ungünstig.

Vergleichsbeispiele 5 bis 7

Mit einigen Füllungsmaterialien, in welchen die Mengen der Komponenten vom erfindungsgemäßen Bereich abwichen, wie in Tabelle 2 gezeigt, wurden entsprechende Prüfungen gemäß Beispiel 1 durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 8

In diesem Beispiel wurde der organische/anorganische Verbundfüllstoff F hergestellt, indem das Bariumglaspulver des organisch/anorganischen Verbundfüllstoffes A (mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 1 µm und einem maximalen Teilchendurchmesser von 1,5 µm) durch Bariumglaspulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 7 µm und einem maximalen Durchmesser von 15 µm ersetzt wurde. Mit diesem Füllungsmaterial, dessen Zusammensetzung und Mengen in Tabelle 2 angegeben sind, wurden entsprechende Prüfungen gemäß den Beispielen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben. Es wurde eine ungünstige Oberflächenglätte erzielt.

Vergleichsbeispiel 9

Das Glaspulver E wurde hergestellt aus Bariumglaspulver mit einem maximalen Teilchendurchmesser von 15 µm und einem mittleren Teilchendurchmesser von 7 µm. Mit dem Füllungsmaterial dessen Zusammensetzung und Mengen in Tabelle 2 angegeben sind, wurden entsprechende Prüfungen gemäß den Beispielen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben. Es wurde eine ungünstige Oberflächenglätte erzielt.

Vergleichsbeispiel 10

In diesem Beispiel wurde ein organisch/anorganischer Verbundfüllstoff G verwendet, bei dem die Mengen an verwendetem Quarz- und Bariumglaspulver im organisch/anorganischen Verbundfüllstoff A auf 70 Gewichts-% bzw. 10 Gewichts-% abgeändert wurden. Mit dem Füllungsmaterial, dessen Zusammensetzung und Mengen in Tabelle 2 angegeben sind, wurden entsprechende Prüfungen gemäß Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben. Dieses Füllungsmaterial war unzufriedenstellend bezügl. der röntgenographischen Eigenschaften.

Wie oben erwähnt liefert die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung für ein dentales Konservierungs- bzw. Füllungsmaterial mit einer neuen Kombination eines organisch/anorganischen Verbundfüllstoffes, von Glaspulvern und einem feinen Füllstoff das ebenso ausgezeichnet bezügl. der Oberflächenglätte ist wie natürlicher Zahn, weniger durch Polymerisation schrumpft, so daß kein Spalt zwischen dem Zahn und dem Füllungsma-

terial auftreten kann, hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften verbessert ist und günstige röntgenographische Eigenschaften hat. Diese Merkmale waren mit herkömmlichen Zusammensetzungen nicht zu erreichen.

Patentansprüche

5

1. Eine Zusammensetzung für ein dentales Konservierungs- bzw. Füllungsmaterial enthaltend:
 - a) ein Methacrylat- oder Acrylatmonomeres mit wenigstens einer ungesättigten Doppelbindung,
 - b) (i) einen organisch/anorganischen Verbundfüllstoff erhalten durch Härten und Pulvern einer Mischung einer Glaspulverkomponente mit einem maximalen Teilchendurchmesser von 10 µm oder weniger und einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 bis 5 µm mit einem Methacrylat- oder einem Acrylatmonomeren mit wenigstens einer ungesättigten Doppelbindung,
 - (ii) einer Glaspulverkomponente mit einem maximalen Teilchendurchmesser von 10 µm oder weniger und einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 bis 5 µm und
 - (iii) einen feinteiligem Füllstoff mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis 0,04 µm und
 - c) einen Photopolymerisationsinitiator.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 20 Gewichts-% oder mehr einer Glaspulverkomponente mit röntgenographischen Eigenschaften auf der Basis des Gesamtgewichts der Glaspulverkomponenten enthält.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Methacrylat- oder Acrylatmonomere mit wenigstens einer ungesättigten Doppelbindung, das wenigstens eine Komponente dieses organisch/anorganischen Verbundfüllstoffes (b-i) bildet, das gleiche ist wie das Methacrylat- oder Acrylatmonomere (a) mit wenigstens einer ungesättigten Doppelbindung.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der organisch/anorganische Verbundfüllstoff (b-i) einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 50 µm hat.
5. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Methacrylat- oder Acrylatmonomeren (a) mit wenigstens einer ungesättigten Doppelbindung im Bereich von 5 bis 30 Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung liegt.
6. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des organisch/anorganischen Verbundfüllstoffes (b-1) im Bereich von 20—80 Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung liegt.
7. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Glaspulverkomponente des organisch/anorganischen Verbundfüllstoffes (b-i) im Bereich von 60 bis 90 Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung liegt.
8. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Glaspulverkomponente (b-2) im Bereich von 5 bis 60 Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung liegt.
9. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Glaspulverkomponente (b-3) im Bereich von 1 bis 8 Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung liegt.
10. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaspulverkomponente des organisch/anorganischen Verbundfüllstoffes (b-i) und die Glaspulverkomponente (b-2) einen maximalen Teilchendurchmesser von 5 µm oder weniger und einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 bis 2 µm haben.

45

50

55

60

65